

Phân tích hàm lượng PCBs trong dầu biến thế bằng hai phương pháp thử nhanh và sắc ký khí khối phổ

Phạm Thị Chung, Vi Thị Mai Lan, Nguyễn Thúy Ngọc,

Dương Hồng Anh*, Phạm Hùng Việt*

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 10.1.2015, ngày chuyển phản biện 15.1.2015, ngày nhận phản biện 24.2.2015, ngày chấp nhận đăng 27.2.2015

Nghiên cứu đã phân tích PCBs trong mẫu dầu biến thế sử dụng hai phương pháp là phương pháp phân tích nhanh sử dụng điện cực chọn lọc ion và phương pháp phân tích sắc ký khí kết nối đầu dò khối phổ (GC-MS). Kết quả cho thấy, nếu đo bằng phương pháp phân tích nhanh, 61 trong tổng số 152 mẫu dầu biến thế có nồng độ tổng PCBs (Aroclor 1260) lớn hơn 50 ppm. Các mẫu này cùng với 14 mẫu khác cho kết quả phân tích nhanh nhỏ hơn 5 ppm được định lượng lại PCBs bằng phương pháp sắc ký khí. Để phục vụ việc đánh giá hàm lượng PCBs với ngưỡng giới hạn chất thải nguy hại của PCBs là 5 ppm, phương pháp phân tích nhanh tỏ ra là giải pháp chi phí thấp, tiết kiệm thời gian và có độ tin cậy khi cho kết quả ở khoảng nồng độ PCBs dưới 5 ppm và trên 200 ppm. Nếu kết quả của phương pháp phân tích nhanh trong khoảng 5-200 ppm, sau khi sàng lọc mẫu cần được định lượng lại bằng phương pháp sắc ký khí.

Từ khóa: dầu biến thế, PCBs, phương pháp phân tích sàng lọc, phương pháp sắc ký khí.

Chỉ số phân loại 2.4

DETERMINATION OF PCBs IN TRANSFORMER OIL BY USING TWO METHODS - QUICK TEST AND GAS CHROMATOGRAPHY WITH MASS SPECTROMETRY DETECTOR (GC-MS)

Summary

In this study, PCBs in transformer oil samples have been analysed by using two methods which are the quick test performed with ion selective electrode and the gas chromatography with mass spectrometry detector (GC-MS). As results of quick test method, there are 61 oil samples in the total of 152 transformer oil samples have reached PCBs concentration (Aroclor 1260) over 50 ppm. These samples and adding to 14 other oil samples, having results of quick test method lower than 5ppm, have been analysed for PCBs by GC-MS method. At the threshold limit of PCBs in oil of 5 mg/kg, the study results have shown that the quick test method spends low expenses, saves time and has high reliability and precision data in two ranges of PCB concentration: under 5 ppm and upper 200 ppm (with $R^2 \approx 0.95$). However, PCB concentration in the range from 5 to 200 ppm could be detected by using GC-MS method after screening by the ion selective electrode method.

Keywords: gas chromatography, PCBs, screening method, transformer oil.

Classification number 2.4

Mở đầu

Polyclo biphenyl (PCBs) đã từng được sử dụng rộng rãi làm chất phụ gia trong các chất làm nguội, vật liệu cách nhiệt và chất bôi trơn trong các thiết bị điện như máy biến thế và tụ điện, trong các chất lỏng thủy lực, chất hoá dẻo và sơn phủ bề mặt. Theo Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POP) có hiệu lực vào ngày 17.5.2004, PCBs là một trong 12 hóa chất/nhóm hóa chất POP có tiềm năng gây hại cho sức khỏe con người và môi trường, là mục tiêu phải loại bỏ theo cam kết của Công ước. Việt Nam ký Công ước Stockholm vào ngày 23.5.2001, phê chuẩn ngày 22.7.2002, và ban hành kế hoạch hành động quốc gia (NIP)

*Tác giả chính: Tel: 0912380373, E-mail: hoanggianga0@gmail.com; Tel: 0913572589, E-mail: phamhungviet@hus.edu.vn

vào ngày 10.8.2006 [1]. Kế hoạch này đã đưa ra 15 lĩnh vực hành động ưu tiên tại Việt Nam nhằm đáp ứng nghĩa vụ của mình khi tham gia Công ước Stockholm. Quản lý PCBs là hành động ưu tiên số 5 (khắc phục hậu quả các khu vực bị nhiễm PCBs) và số 6 (loại bỏ PCBs trong sử dụng công nghiệp, đặc biệt là trong các thiết bị điện). Chương trình hành động quốc gia cũng đưa ra lộ trình loại bỏ việc sử dụng các thiết bị chứa PCBs vào năm 2020 và xử lý an toàn chúng trước năm 2028 [2].

Việt Nam không sản xuất PCBs nhưng đã nhập khẩu khoảng 27000 đến 30000 tấn các loại dầu có PCBs từ cuối những năm 1940 đến năm 1985 từ các nước như Liên Xô cũ, Trung Quốc, Rumani và Úc [3]. Một lượng đáng kể các chất PCBs vẫn còn tồn tại ở Việt Nam, chủ yếu trong các loại dầu được sử dụng trong máy biến thế điện và tụ điện, một phần đã đi vào môi trường đất, trầm tích xung quanh [4, 5].

Nghiên cứu này sẽ đưa ra mối tương quan kết quả của hai phương pháp: phân tích nhanh và phân tích sắc ký ở các khoảng nồng độ khác nhau, từ đó đưa ra khoảng nồng độ nên áp dụng cả hai phương pháp phân tích cho kết quả phù hợp với mục tiêu quản lý PCBs tại Việt Nam so với Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại [6], trong đó ngưỡng nồng độ PCBs trong dầu được quy định là 5 ppm.

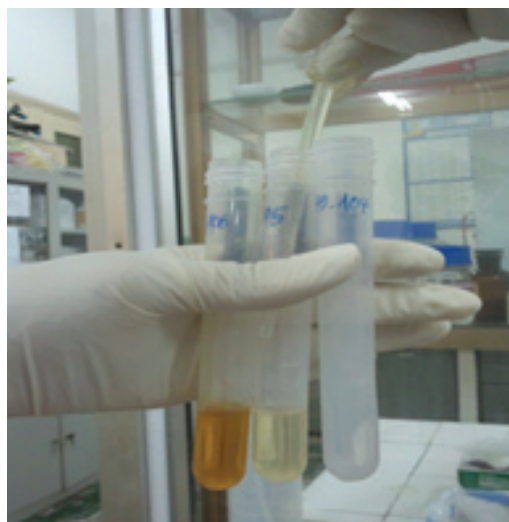
Thực nghiệm

Thu thập và bảo quản mẫu

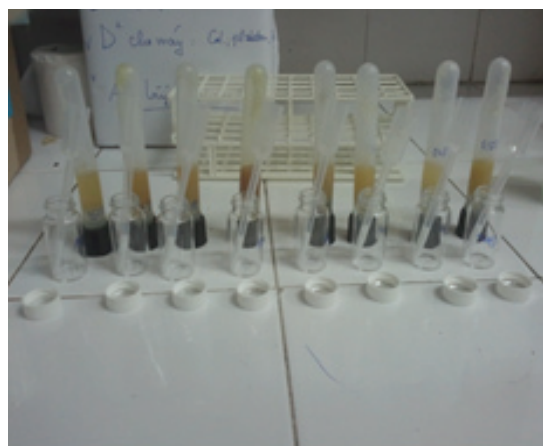
152 mẫu dầu biến thế được thu thập tại một số máy biến thế, các kho điện lực tại một số tỉnh, thành phố ở cả 3 miền Bắc, Trung và Nam bao gồm: Hà Nội, Ninh Bình, Thái Bình, Hà Tĩnh, thành phố Hồ Chí Minh. Mẫu được chứa trong các lọ thủy tinh cỡ 200 ml, có dán nhãn code của từng vùng, mẫu được đóng gói cẩn thận bằng túi nilon để tránh đổ vỡ và được bảo quản trong điều kiện nhiệt độ phòng.

Phương pháp xác định tổng clo bằng điện cực chọn lọc ion

Ban đầu, các mẫu dầu biến thế sẽ được sàng lọc bằng phương pháp thử nhanh - Phương pháp



Hình 1: mẫu được hút vào ống phản ứng



Hình 2: mẫu đã xử lý và để lắng

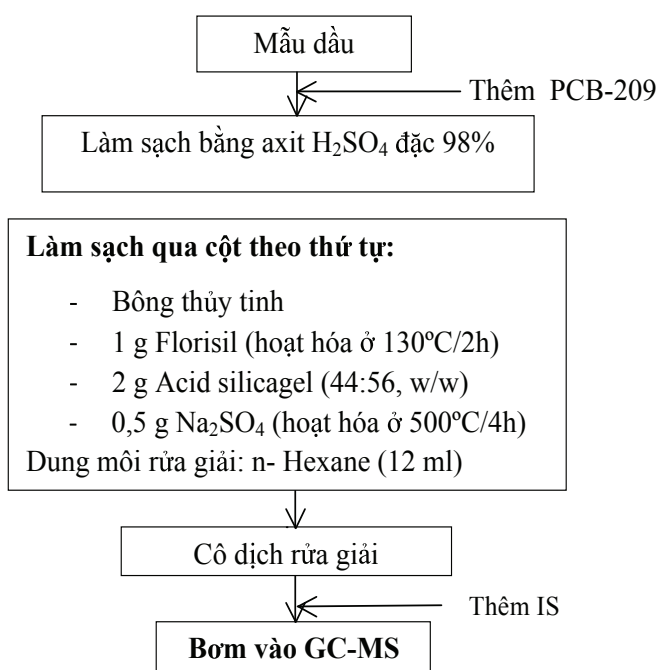
xác định tổng clo bằng điện cực chọn lọc ion. Cơ chế của phản ứng xảy ra trong quá trình phân tích nhanh PCBs đó là chuyển hóa các nguyên tử clo của PCBs thành clorua. Ion clorua được chiết vào dung dịch nước và đo tín hiệu điện hóa bằng điện cực chọn lọc với ion clo của Hãng Thermo Scientific (Mỹ). Các dung dịch chiết, rửa, chuẩn, ống phản ứng được đi kèm theo thiết bị L2000DX [7].

Quy trình phân tích nhanh cụ thể như sau: hút một lượng chính xác 5 ml dầu vào ống phản ứng, trong ống phản ứng chứa một ampul được chia làm 2 phần: ampul phía dưới và ampul phía trên. Bẻ gãy lần lượt 2 phần ampul và lắc đều lần lượt trong vòng 10 giây. Sau đó lắc từng đợt khoảng 1 phút. Khi phá vỡ ampul dưới thì Natri kim loại sẽ phản ứng PCBs trong dầu với sự có mặt của naphthalene và dung dịch Diglyme để chuyển hóa clo hữu cơ về clo vô cơ.

Thêm 5 ml dịch chiết (pha nước) vào ống phản ứng và lắc mạnh trong 20 giây. Lật để ống ngược lại trong vòng 2 phút. Quá trình này sẽ giúp tách hoàn toàn hai pha dầu và nước. Pha nước sẽ được chiết vào lọ thủy tinh 20 ml. Mẫu sẽ được đo trên thiết bị L2000DX. Hàm lượng clorua đo được sẽ được chuyển sang tổng PCBs theo hệ số quy đổi Aroclor 1260. Khoảng đo của thiết bị L2000DX từ 0 đến 5000 ppm [7].

Phương pháp sắc ký khí

Quá trình chuẩn bị mẫu đối với phân tích sắc ký được thực hiện theo sơ đồ hình 3.



Hình 3: các bước xử lý mẫu cho phân tích sắc ký

Dịch chiết sau đó được bơm trên thiết bị sắc ký khí khối phổ (GCMS-QP2010, Shimadzu, Nhận Bản) sử dụng cột tách BPX5 (60 m, 0,25 mm×0,25 µm, SGE, Úc) với chương trình nhiệt độ tăng từ 110°C tới 200°C với tốc độ tăng 10°C/phút, sau đó tăng 30°C/phút lên 270°C và tăng tiếp 5°C/phút lên 320°C, giữ trong 10 phút. Nhiệt độ cổng bơm mẫu là 280°C và nhiệt độ của detector là 280°C, thể tích bơm mẫu là 2 µl. Khí mang là khí Heli. Sử dụng chuẩn PCB Mix1 bao gồm 6 cấu tử đơn là PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180 với nồng độ 10 ng/µl của Hãng Dr. Ehrenstorfer, Đức để lập đường

chuẩn. Nồng độ trong mẫu dầu được định lượng theo phương pháp nội chuẩn sử dụng chrysen-d12 làm chất nội chuẩn. Chất PCB-209, 100 ng/µl Dr. Ehrenstorfer, Đức làm chất đồng hành. Giới hạn phát hiện đối với PCBs trong mẫu dầu của phương pháp phân tích sắc ký là 0,42 ppm.

QA/QC

Trước khi tiến hành đo mẫu trên máy L2000DX, kiểm tra điện cực bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch rửa (Rinse), điện cực phải đạt 140 mV trong 1 phút. Sau đó, điện cực sẽ được đặt vào dung dịch chuẩn (CAL). Dung dịch chuẩn là một dung dịch 50 ppm clorua. Giá trị điện thế cho phép trong khoảng 58-68 mV, quá trình chuẩn sẽ được thực hiện sau 20 lần phân tích hoặc 15 phút. Với những mẫu cho kết quả trên 50 ppm, tiến hành chuẩn lại điện cực bằng cách nhúng điện cực vào dung dịch rửa để kiểm tra. Giới hạn phát hiện của phương pháp đo nhanh 0-5000 ppm. Để kiểm tra độ lặp lại của phương pháp phân tích nhanh, chúng tôi tiến hành phân tích 4 mẫu dầu (đại diện cho kết quả PCBs ở các cỡ nồng độ khác nhau, từ vài ppm tới vài nghìn ppm), mỗi mẫu làm lặp 5 lần. Sau khi để lắng 2 phút, mẫu sẽ được đo trên máy L2000DX. Kết quả phân tích của 4 mẫu đều cho độ lặp lại khá tốt, độ sai khác giữa các lần đo từ 4-6% (bảng 1).

Bảng 1: kết quả kiểm tra độ lặp lại ở một số mẫu bằng phương pháp đo nhanh

Ký hiệu mẫu	Kết quả phân tích nhanh (ppm)		RSD (%)	Ký hiệu mẫu	Kết quả phân tích nhanh (ppm)		RSD (%)
27404	Lần 1	4471	4,5	15770	Lần 1	166	3,9
	Lần 2	4474			Lần 2	179	
	Lần 3	4974			Lần 3	182	
	Lần 4	4718			Lần 4	181	
	Lần 5	4726			Lần 5	183	
1416	Lần 1	42,3	6,05	14141	Lần 1	2,8	5,8
	Lần 2	43,4			Lần 2	3,17	
	Lần 3	46,6			Lần 3	3,25	
	Lần 4	47,7			Lần 4	3,2	
	Lần 5	48,7			Lần 5	3,16	

Ghi chú: RSD - Độ lệch chuẩn tương đối

Phân tích sắc ký: các thông số đánh giá phương pháp phân tích PCBs trong dầu biến thể bằng phương pháp sắc ký được trình bày trong bảng 2. Kết quả cho thấy, phương pháp có độ lặp lại tốt cả về thời gian lưu và nồng độ, hiệu suất thu hồi tốt trong khoảng từ 85-110%.

Bảng 2: kết quả đánh giá phương pháp phân tích

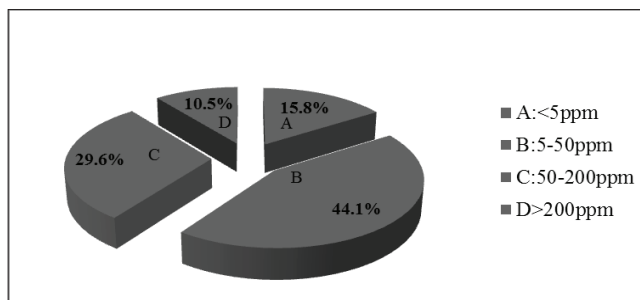
	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-153	PCB-188	PCB-180	PCB-209
Thời gian lưu (s) (n=3)	19,6±0,2	21,1±0,2	25,2±0,2	29,6±0,2	31,3±0,2	34,6±0,2	44,9±0,2
Đường chuẩn hồi quy	$y=8,0724e-003x$	$y=5,1932e-003x$	$y=4,6323-003x$	$y=3,8066e-003x$	$y=3,3204e-003x$	$y=2,3226e-003x$	$y=2,7395e-003x$
R ²	0,9991	0,9991	0,9983	0,9989	0,9989	0,9983	0,9999
RSD (%) (n=3)	7,793	10,410	10,915	11,686	10,967	16,403	44,512

Trong quá trình phân tích, cứ 1 mẻ 10 mẫu đều có 1 mẫu trắng và 1 mẫu thu hồi đã thêm chuẩn 6 cấu tử PCBs hoặc 1 mẫu dầu đã biết trước nồng độ. Hiệu suất thu hồi cần đạt trong khoảng 80-120%. Ngoài ra, trong mỗi mẫu để được kiểm tra hiệu suất của quá trình xử lý mẫu, chất đồng hành PCB-209 được thêm vào từ ban đầu quá trình xử lý và cần đạt hiệu suất thu hồi trong khoảng 80-120%.

Kết quả và thảo luận

Kết quả sàng lọc bằng phương pháp đo nhanh sử dụng điện cực chọn lọc ion

Hàm lượng tổng PCBs (quy theo Aroclor 1260) của 152 mẫu có giá trị trong khoảng 1,63 ppm đến 4976 ppm, trong đó 24 mẫu có nồng độ tổng PCBs dưới 5 ppm; 67 mẫu có nồng độ tổng PCBs trong khoảng 5-50 ppm; 45 mẫu có nồng độ tổng PCBs trong khoảng 50-200 ppm; 16 mẫu có nồng độ tổng PCBs trên 200 ppm. Thành phần phần trăm của 152 mẫu trong các khoảng nồng độ được biểu diễn trong hình 4.



Hình 4: sự phân bố các khoảng nồng độ PCBs trong mẫu dầu đo bằng phương pháp phân tích nhanh (tổng số mẫu: 152)

Kết quả phân tích sắc ký khí

Với các mẫu có nồng độ tổng PCBs theo đo nhanh trên 50 ppm, chúng tôi tiến hành xử lý và phân tích lại bằng phương pháp sắc ký để xác định chính xác nồng độ tổng PCBs có trong mẫu. Nếu kết quả đo nhanh trên 500 ppm, mẫu sẽ được pha loãng trước khi xử lý mẫu cho phân tích sắc ký. Kết quả phân tích sắc ký được chia thành các khoảng nồng độ khác nhau, cụ thể được thể hiện trong bảng 3.

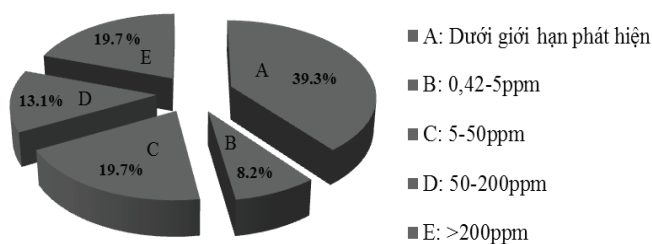
Bảng 3: tổng hợp kết quả phân tích PCBs trong các mẫu dầu bằng phương pháp sắc ký

Kết quả khoảng nồng độ xác định bằng phương pháp sắc ký (ppm)	Tổng số mẫu	Số mẫu chia theo khoảng nồng độ xác định bằng phương pháp phân tích nhanh		
		50-100 ppm (n=31)	100-200 ppm (n=14)	>200 ppm (n=16)
nd	24	19	4	1
<5	5	3	2	0
5-50	12	8	4	0
50-100	6	1	3	2
100-200	2	0	1	1
>200	12	0	0	12

Nd: dưới giới hạn phát hiện của phương pháp GC (< 0,42 mg/kg)

Trong số 61 mẫu có nồng độ tổng PCBs trên 50 ppm đo theo phương pháp phân tích nhanh nêu trên, khi được phân tích chính xác bằng GC/MS có 32/61 mẫu cho tổng PCBs trên 5 ppm (ngưỡng PCBs là 5 mg/kg - 5 ppm) trong dầu - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại của Bộ Tài nguyên và Môi trường (Bộ TNMT) [4], chiếm trên 50%.

Ở khoảng nồng độ phân tích nhanh 50-100 ppm, giá trị PCBs kiểm tra lại bằng GC hơn 50% (19/31 mẫu) không phát hiện thấy PCBs, 10% (3/31 mẫu) có PCBs nhỏ hơn 5 ppm, 26% (8/31 mẫu) có PCBs trong khoảng 5-50 ppm và chỉ có 1 mẫu đúng với khoảng nồng độ 50-100 ppm (chiếm 3%). Tương tự như vậy, ở nhóm mẫu phân tích nhanh với nồng độ 100-200 ppm chỉ có 1 mẫu, chiếm 7% số mẫu có kết quả GC đúng trong khoảng đó. Với khoảng nồng độ phân tích nhanh > 200 ppm thì 75% (12/16 mẫu) phân tích GC cho kết quả cùng khoảng. Tuy nhiên, cũng có một số mẫu có hàm kết quả đo nhanh > 200 ppm nhưng kết quả phân tích sắc ký lại thấp hơn rất nhiều hoặc không phát hiện thấy.



Hình 5: sự phân bố các khoảng nồng độ PCBs trong mẫu dầu khi phân tích lại 61 mẫu (có kết quả PCBs > 50 ppm theo đo nhanh) bằng phương pháp sắc ký

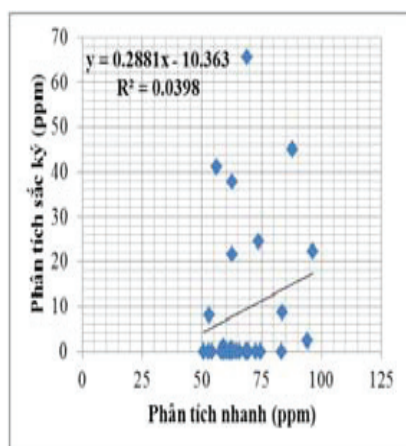
Mối tương quan giữa kết quả phân tích nhanh và phân tích sắc ký

Từ các kết quả phân tích của 2 phương pháp phân tích nhanh bằng điện cực chọn lọc ion để sàng lọc và phân tích chính xác lại bằng GC, chúng tôi biểu diễn mối tương quan kết quả của 2 phương pháp phân tích ở 3 khoảng nồng độ PCBs của phân tích nhanh: 50-100 ppm, 100-200 ppm, trên 200 ppm như sau:

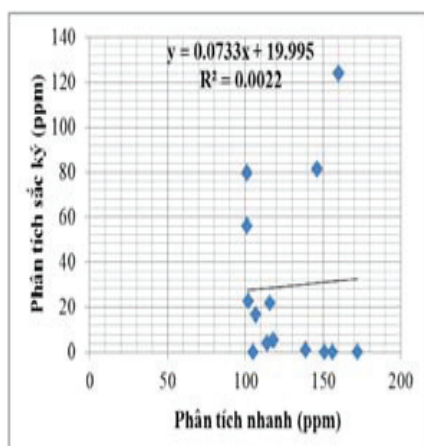
nồng độ PCBs trong mẫu dầu phân tích nhanh càng lớn thì kết quả phân tích sắc ký càng cao. Không có mối tương quan ở các khoảng nồng độ đo nhanh 50-100 ppm và 100-200 ppm với $R^2 = 0,04$ và $R^2 = 0,002$ tương ứng. Kết quả sàng lọc bằng phương pháp đo nhanh ở hai khoảng nồng độ này chưa dự báo được xu hướng về kết quả phân tích lại bằng phương pháp sắc ký.

Ngoài ra, 14 mẫu có nồng độ đo nhanh < 5 ppm được phân tích lại bằng phương pháp sắc ký cho thấy tất cả các mẫu phân tích đều cho kết quả sai số dương, cả 14 mẫu đều cho kết quả nhỏ hơn mức giới hạn phát hiện của phương pháp (0,42 ppm).

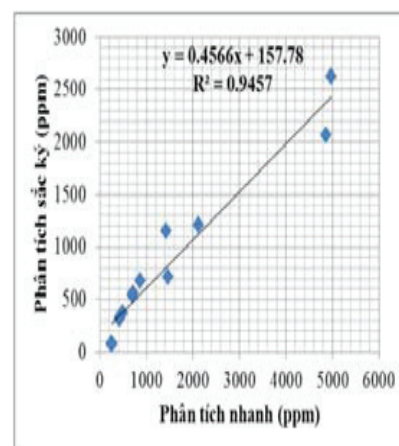
Như vậy, kết quả phân tích nhanh đối với hai khoảng nồng độ nhỏ hơn 5 ppm và trên 200 ppm sẽ cho kết quả tốt, độ tin cậy cao. Còn đối với khoảng nồng độ còn lại từ 5-200 ppm, nên định lượng chính xác lại bằng phương pháp sắc ký.



a. 50-100 ppm (n=31)



b. 100-200 ppm (n=14)



c. > 200 ppm (n=16)

Hình 6: mối liên quan giữa kết quả phân tích nhanh và phân tích sắc ký ở các khoảng nồng độ phân tích nhanh

Hình 6 biểu diễn mối tương quan kết quả phân tích PCBs bằng hai phương pháp ở 3 khoảng nồng độ đo nhanh là 50-100 ppm, 100-200 ppm và > 200 ppm. Chỉ có được mối tương quan giữa kết quả phân tích nhanh và phân tích sắc ký ở nồng độ trên 200 ppm (Aroclor 1260) với $R^2 = 0,95$. Ở nồng độ trên 200 ppm, hai biến này tỷ lệ tuyến tính thuận,

Kết luận

Nghiên cứu đã thực hiện phân tích PCBs trong mẫu dầu biến áp với 152 mẫu đo bằng phương pháp đo nhanh sử dụng điện cực chọn lọc ion clo và 75 mẫu trong số 152 mẫu được phân tích lại bằng phương pháp sắc ký. Phương pháp sắc ký cho kết quả tổng PCBs luôn nhỏ hơn phương pháp đo nhanh. Với ngưỡng giá trị cho phép của PCBs

trong mẫu dầu là 5 mg/kg thì phương pháp sàng lọc nhanh bằng điện cực chọn lọc ion sẽ giúp tiết kiệm được chi phí, thời gian phân tích, đặc biệt với kết quả phân tích nhanh ở 2 khoảng nồng độ: dưới 5 ppm và trên 200 ppm cho kết quả chính xác, độ tin cậy cao. Tuy nhiên, với khoảng nồng độ còn lại 5-200 ppm sau khi sàng lọc nhanh bằng điện cực chọn lọc ion nên được định lượng lại bằng phương pháp sắc ký vì sự chênh lệch kết quả khá lớn của hai phương pháp ở khoảng nồng độ này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự giúp đỡ của Tập đoàn Điện lực Việt Nam (EVN) và sự hỗ trợ một phần kinh phí từ đề tài TN13-39 của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các tác giả chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của các cán bộ trong nhóm phân tích hữu cơ thuộc Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững trong quá trình thực nghiệm đề tài này.

Tài liệu tham khảo

[1] Bộ TNMT (2006), *Kế hoạch hành động quốc gia thực hiện Công ước Stockholm về các chất ô nhiễm hữu cơ khó*

phân hủy.

[2] Nguyễn Anh Tuấn (2009), *Giới thiệu nội dung Dự án WB/GEF*, Tổng cục Môi trường.

[3] Sinh N.N, Thuy L.T.B, Kinh N.K, Thang L.B (1999), "The persistent organic pollutants and their management in Vietnam", *Proceedings of the Regional Workshop on the Management of Persistent Organic Pollutant, POPs*, United Nations Environment Programme, Hanoi, Vietnam, pp.385-406.

[4] Hoai P.M, Ngoc N.T, Minh N.H, Berg M, Viet P.H, Alder A.C, Giger W (2010), "Recent levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment of the sewage system in Hanoi, Vietnam", *Environmental Pollution*, **158**, pp.913-920.

[5] Toan V.D, Thao V.D, Walder J, Schmutz H.R, Ha C.T (2007), "Level and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soils from Hanoi, Vietnam", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **78**, pp.211-216.

[6] QCVN 07:2009/BTNMT: Quy chuẩn Kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại.

[7] Dexil - Hướng dẫn sử dụng thiết bị L2000DX (2007).